# Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

**Ernst Cuno**

aus Königshofen i. Grbf.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1907.

**Erlangen.**

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1907.

Referent: Prof. Dr. E. Wiedemann.

Dekan: Prof. Dr H. Lenk.

Meinem lieben Vater

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549813_0143

I. Teil.

# Schichtenbildung in Gemischen von Alkohol, Wasser und Salz.

## Historisches.

Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser liegt bereits eine Reihe Untersuchungen vor, so von Schiff[1]), Gérardin[2]), Scheibler[3]), Traube und Neuberg[4]), Bodländer[5]) sowie Fleckenstein[6]). H. Schiff fand bei seinen Untersuchungen über die Löslichkeit von Mangansulfat in Alkohol-Wassergemischen, daß sich die Lösung in zwei durch eine scharfe Trennungsfläche voneinander geschiedene Schichten schied. Dasselbe fand später G. Bodländer bei Ammoniumsulfat, und J. Traube und O. Neuberg zeigten, daß auch andere Substanzen die Fähigkeit besitzen, in Gemischen von Wasser und Äthylalkohol Schichtenbildung hervorzurufen, so Kalium- und Natriumhydroxyd, Kalium- und Natriumkarbonat, Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat und noch andere Salze und Basen.

Die Zusammensetzung der beiden Schichten wurde von Traube und Neuberg bei Gemischen von Wasser, Äthylalkohol und Ammoniumsulfat bei verschiedenen Temperaturen, verschiedenem Alkohol- und Salzgehalt näher untersucht; sie konnten feststellen, daß mit wachsender Temperatur

---

[1]) H. Schiff, Lieb. Ann. 118 (1861), p. 362.

[2]) A. Gérardin, Ann. chim. phys. (4) 5 (1865), p. 129.

[3]) C. Scheibler, Chem. Ber. 5 (1872), p. 343.

[4]) J. Traube und O. Neuberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 1 (1887), p. 509.

[5]) G. Bodländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 7 (1891), p. 308.

[6]) A. Fleckenstein, Erlanger Dissert. 1904.

1. in der oberen Schicht eine Abnahme des Wasser- und Salzgehaltes, eine Zunahme des Alkoholgehaltes,

2. in der unteren Schicht eine Zunahme des Wassergehaltes und eine Abnahme des Salz- und Alkoholgehaltes erfolgte; weiterhin, daß mit wachsendem Alkohol- oder Salzgehalt der Mischung

1. in der oberen Schicht eine Abnahme des Wasser- und Salzgehaltes, eine Zunahme des Alkoholgehaltes,

2. in der unteren Schicht eine Abnahme des Alkoholgehaltes und eine Zunahme des Salzgehaltes eintritt, während die Wassermenge erst zu- und dann abnimmt.

Fleckenstein hat die Schichtenbildung in Gemischen von Wasser, Alkohol und Ammoniumnitrat untersucht, und über den Eintritt der Schichtenbildung und die Volumänderung der beiden Schichten mit der Temperatur genauere Untersuchungen angestellt, jedoch hat er eine Analyse der beiden Schichten nur in einem Fall durchgeführt.

Aus diesen mir am Beginn meiner Arbeit bekannten Untersuchungen läßt sich jedoch nichts allgemeines über den Eintritt der Schichtenbildung, die Höhe der beiden Schichten und die Verteilung der drei Komponenten in den beiden Schichten aussagen. Daher habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. E. Wiedemann unternommen, die Gesetzmäßigkeiten, die bei der Schichtenbildung in Äthylalkohol-, Wasser- und Salzgemischen zu beobachten sind, näher zu untersuchen.

Gegen Ende meiner Untersuchungen erhielt ich Kenntnis von den umfangreichen Arbeiten von F. A. H. Schreinemakers[1]) und B. R. de Bruyn[2]), die auch Fleckenstein unbekannt waren. Lösungserscheinungen, wo Schichtenbildung auftritt, untersuchte B. R. de Bruyn. Unter anderem untersuchte er das System Kaliumkarbonat, Äthylalkohol und Wasser, mit dem auch ich mich beschäftigte. Neben einigen Bestimmungen über die Zusammensetzung von Schichten legte er abweichend von mir sein Hauptaugenmerk auf die Zusammensetzung der Lösungen, die mit einem festen Hydrate des Kaliumkarbonats im Gleichgewicht sind. Er benutzte auch die Bestimmungen Line-

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 22 (1897), p. 93 und p. 515 sowie 25 (1898), p. 305.

[2]) B. R. de Bruyn, Zeitschr. f. phys. Chem. 32 (1900), p. 63.

bargers[1]) über die Zusammensetzung einer Reihe von oberen Schichten in diesem System. Auch beim zweiten System, das ich untersuchte, liegen Angaben Linebargers über die Zusammensetzung von einigen oberen Schichten vor.

## Theoretisches.

Die nachfolgenden Ableitungen stützen sich auf die Annahme, daß zwischen den beiden Schichten vollkommenes Gleichgewicht herrscht. Ein solches Gleichgewicht besteht z. B. zwischen einer gesättigten Lösung eines Salzes in Wasser und dem Salz als Bodenkörper. Hier kann man beliebig viel von den beiden Phasen entfernen, ohne daß der Gleichgewichtszustand geändert wird, d. h.: daß weder Salz in Lösung geht, noch sich ausscheidet. Ebenso kann man auch bei zwei übereinandergelagerten Schichten beliebige Mengen von der oberen oder unteren Schicht entfernen, ohne daß sich die Zusammensetzung der beiden Schichten, auch nach dem Schütteln, ändert. Die andere Annahme, daß nämlich ein Teil der unteren Schicht mit einem Teil der oberen Schicht oder die ganze untere Schicht mit der ganzen oberen Schicht im Gleichgewicht steht, ist an sich unwahrscheinlich; auch haben Versuche gezeigt, daß die erste Annahme die richtige ist. Bei einem Versuch, den ich bei 22,7° machte, bestimmte ich die Zusammensetzung der unteren Schicht nach der später zu beschreibenden Methode, hierauf entfernte ich die Hälfte der unteren Schicht und rührte die beiden Schichten durcheinander. Sobald die Sonderung der beiden Schichten eingetreten war, bestimmte ich nochmals die Zusammensetzung der unteren Schicht. Das Ergebnis findet sich in folgender Tabelle:

| Untere Schicht | Dichte | 100 ccm der Schicht enthalten g | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $K_2CO_3$ | $C_2H_5OH$ | $H_2O$ |
| 1. Versuch | 1,2251 | 31,16 | 8,44 | 82,91 |
| 2. Versuch | 1,2243 | 31,09 | 8,43 | 82,91 |

Bei einem anderen Versuch bis 25°, wo $^3/_4$ der unteren Schicht entfernt wurde, ergaben sich die Dichten der unteren

[1]) C. Linebarger, Americ. chem. Journ. 14 (1892), p. 380.

Schicht zu 1,2796 resp. 1,2784, die Salzmengen in 100 g der unteren Schicht zu 29,54 und 29,40. Schließlich wurde noch bei einem dritten Versuch die Hälfte der oberen Schicht entfernt, dann ergaben sich die Dichten der oberen Schicht zu 0,8854 resp. 0,8845 und die Salzmengen in 100 g der oberen Schicht zu 0,694 resp. 0,694. Man kann also aus den beiden Schichten beliebig viel entnehmen, ohne daß sich deren Zusammensetzung ändert, denn die beobachteten Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Wurden zur Herstellung der beiden Schichten A g Salz, B g Wasser und C g Alkohol verwendet, und hat die Analyse der oberen Schicht in 100 ccm a g Salz, b g Wasser und c g Alkohol ergeben, die der unteren Schicht $\alpha$ g Salz, $\beta$ g Wasser und $\gamma$ g Alkohol, so müssen folgende drei Gleichungen bestehen:

$$A = x \cdot a + \xi \cdot \alpha;\ B = x \cdot b + \xi \cdot \beta;\ C = x \cdot c + \xi \cdot \gamma,$$

wo x und $\xi$ gleich einem Hundertstel des Volumens der oberen resp. unteren Schicht sind.

Man kann aber bei einer Schichtenbildung aus beiden Schichten beliebig viel entfernen, ohne daß sich die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert. Es muß also eine ganze Reihe Salzlösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser geben, die alle in die gleichen Schichten zerfallen. Die Zusammensetzung dieser Salzlösungen ist gegeben durch die Gleichungen

$$A = x \cdot a + \xi \cdot \alpha;\ B = x \cdot b + \xi \cdot \beta;\ C = x \cdot c + \xi \cdot \gamma,$$

wobei x und $\xi$ unbekannt sind. Wir haben also drei Gleichungen mit zwei Unbekannten. Die Bedingung, daß diese drei Gleichungen gleichzeitig gültig sind, wird durch das Verschwinden einer Determinante dargestellt, bezw. durch die Gleichung:

$$A\,(b\,\gamma - c\,\beta) + B\,(c\,\alpha - a\,\gamma) + C\,(a\,\beta - b\,\alpha) = 0.$$

In dieser Gleichung bestimmen a, b, c, $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ die bekannte Zusammensetzung der beiden Schichten, während A, B, C der Zusammensetzung der ganzen Lösung entspricht. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit den Achsen A, B und C erhalten wir eine Ebene, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht und die beiden Punkte a, b, c und $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ enthält. In unserem Koordinatensystem werden also sämtliche Lösungen, die in gleiche obere und gleiche untere Schichten zerfallen,

durch Punkte einer Ebene dargestellt, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht, und die beiden Punkte enthält, welche der Zusammensetzung der beiden Schichten entsprechen. Selbstverständlich stellen nur die Punkte der Ebene Lösungen von gleichen oberen und gleichen unteren Schichten vor, die innerhalb der beiden geraden Linien liegen, die vom Koordinatenanfangspunkt nach den Punkten a, b, c und $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ gezogen werden können, da ja bei den Punkten, die außerhalb dieses Winkels liegen, die eine Schicht negativ würde, was physikalisch keinen Sinn hat. Dagegen kann man bei eingetretener Schichtung Lösungen, die allen Punkten der Ebene entsprechen, zugeben oder entfernen (innerhalb der durch die Zusammensetzung der beiden Schichten bedingten Grenzen), ohne daß sich die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert. Weiter stellen die Punkte aller Linien, die durch den Koordinatenanfangspunkt gehen, Lösungen von gleicher Zusammensetzung dar.

Die Ebene der Lösungen, die in gleiche obere und gleiche untere Schichten zerfallen, schneidet die drei Koordinatenebenen in Geraden, die durch den Anfangspunkt gehen. Setzen wir in die Gleichung der Ebene z. B. $C = O$ ein, so erhalten wir: $A\ (b\,\gamma - c\,\beta) = B\ (a\,\gamma - c\,\alpha)$ oder: $A : B = (a\,\gamma - c\,\alpha) : (b\,\gamma - c\,\beta)$, d. h. wir können den beiden Schichten auch eine Lösung von Salz in Wasser von ganz bestimmter Konzentration zugeben oder daraus entfernen, ohne daß sich die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert. Ebenso erhält man auch ein Alkohol-Wassergemisch und ein Alkohol-Salzgemisch von bestimmter Konzentration. Wird nun der Quotient z. B. A/C negativ, so ist dies so zu verstehen, daß man beim Zusetzen der einen Komponente (z. B. Salz) den entsprechenden Teil der anderen Komponente (also Alkohol) aus der Lösung entfernen muß.

Geht man bei derselben Temperatur zu einer anderen Zusammensetzung der beiden Schichten über, so erhält man eine andere Ebene, die aber auch durch den Koordinatenanfangspunkt geht. Für alle möglichen Schichten erhält man dann ein Ebenenbündel, das seinen Ursprung im Koordinatenanfangspunkt hat.

Beachtet man, daß sämtliche Punkte einer Geraden, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht, Gemische von Salz, Wasser und Alkohol von gleicher Konzentration darstellen, so

kann man ohne weiteres von der Darstellung im Raum auf die Darstellung in der Ebene übergehen. Als Ebene, auf die sämtliche Punkte und Geraden vom Koordinatenanfangspunkt aus projiziert wurden, wählte ich die Ebene $B = 100$. Wir haben also ein rechtwinkeliges Koordinatensystem mit den Achsen C und A. Der Punkt 45, 81 bedeutet eine Lösung von der Zusammensetzung $k \cdot 45$ g Alkohol, $k \cdot 81$ g Salz und $k \cdot 100$ g Wasser, wobei k einen beliebigen Faktor vorstellt. Die Punkte, die uns Lösungen vorstellen, die in gleiche obere und gleiche untere Schichten zerfallen, liegen hier auf einer Geraden, die von den zwei Punkten begrenzt wird, die die beiden Schichten vorstellen.

Man wird also bei einer Versuchsreihe bei gleicher Temperatur eine Reihe derartiger Strecken erhalten, und zwar stellt das Gebiet, das die Strecken überstreichen, die Lösungen dar, die in zwei Schichten zerfallen, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte des durch den betreffenden Punkt gehenden Strahles dargestellt wird. Das Gebiet zwischen den Achsen und den Endpunkten der Strecken stellt gewöhnliche Lösungen dar.

Diese Betrachtungen über die Schichtenbildung wurden vollständig unabhängig von den schon erwähnten Arbeiten von F. A. H. Schreinemakers[1]) gemacht. Dieser geht vom thermo-dynamischen Potential aus und kommt zum gleichen Ergebnis. Im übrigen möchte ich auf die Originalabhandlung hinweisen, sowie auf die ihr vorhergehenden Abhandlungen von A. C. van Rijn van Alkemade[2]) und H. W. Bakhuis Roozeboom[3]).

## Versuchsanordnung.

### a) Herstellung der Schichten.

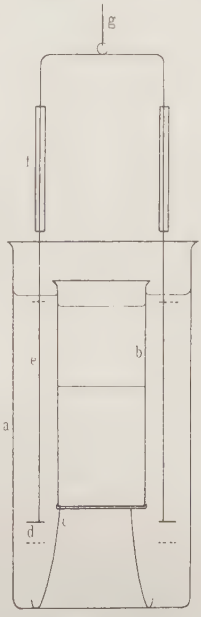
Um die Zusammensetzung der beiden Schichten für bestimmte Temperaturen bestimmen zu können, mußte die Lösung längere Zeit hindurch in einem Wasserbad auf konstanter

1) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 22 (1897), p. 93 und p. 515 sowie 25 (1898), p. 305.

2) A. C. van Rijn van Alkemade, Zeitschr. f. phys. Chem. 11 (1892), p. 289.

3) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 12 (1893), p. 359.

Temperatur erhalten werden. Als Wasserbad diente ein vier Liter fassender Kochbecher a (Fig. 1) von 29 cm Höhe und 7 cm Radius, aus Jenenser Geräteglas, der auf einer Asbestpappe erwärmt wurde. In diesem Kochbecher befand sich zur Aufnahme der Lösung ein Becherglas b, dessen Höhe 18 cm und dessen Radius 3,5 cm betrug. Das Becherglas b stand auf einem runden Dreifuß c, der im Kochbecher feststand. Der Dreifuß war von einem 2 mm hohem Rande so umgeben, daß das Becherglas gerade hineinpaßte. Außerdem wurde das Becherglas noch am oberen Ende durch Drähte, die am Kochbecher eingehängt waen, gegen Hin- und Herschwanken geschützt. Das Becherglas wurde durch eine aufgelegte Korkplatte geschlossen, die durch Bleigewichte beschwert wurde, und die zwei Durchbohrungen zur Aufnahme eines in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometers und eines Glasrührers hatte.



Figur 1.

Zum Durchrühren des Wassers im Kochbecher diente ein Rührer; er bestand aus einem Ring d aus starken Messingblech, dessen äußerer Durchmesser 12 cm und dessen innerer 9 cm betrug, so daß die Breite des Rings 1,5 cm war. An diesem Ring war ein Messingbügel e von 37 cm Höhe angelötet. Der Messingbügel, der durch zwei Metallröhren f eine Führung erhielt, wurde mittels einer Schnur g, die durch eine Glasröhre geführt wurde, mit einer Kurbel verbunden. Diese bestand aus einer drehbaren Metallscheibe, an der man einen Kurbelstift längs eines Radius festklemmen konnte. Durch einen Elektromotor, der unter Zwischenschaltung eines regulierbaren Widerstandes an die Institutsleitung von 110 Volt angeschlossen und durch einen Schnurlauf mit der Scheibe verbunden war, konnte der Rührer ca. 30 mal in der Minute im Kochbecher auf und ab bewegt werden. Die Hubhöhe wurde auf 19 cm eingestellt. Dadurch gelangte der Rührer beim Niedergang noch unterhalb des Kochbechers, und so wurde ein vorzügliches Durcheinanderrühren der Badflüssigkeit erreicht.

In das Becherglas wurde eine Lösung von Kaliumkarbonat resp. Mangansulfat in Wasser gebracht, und das Ganze auf etwas über die Versuchstemperatur erwärmt. Hierauf wurde der Lösung unter Umrühren mit dem Glasrührer eine geeignet erscheinende Menge Äthylalkohol zugesetzt. Zur Erwärmung des Wasserbads diente eine kleine Gasflamme. War das Rührwerk in Bewegung gesetzt, so gelang es durch An- und Ausschalten einer danebenstehenden Glühlampe, die gewählte Versuchstemperatur auf $\pm$ 0,1° konstant zu halten. War dies eingetreten, so wurde die Lösung nochmals mit dem Glasrührer durcheinandergerührt. Nach vollkommener Klärung der beiden Schichten wurden zuerst aus der oberen Schicht und dann aus der unteren Schicht die zur Bestimmung der Zusammensetzung der beiden Schichten nötigen Proben entnommen (vgl. weiter unten).

**b) Analyse der Schichten.**

Zur Bestimmung der Gewichtsmengen Salz, Wasser und Alkohol, die je 100 ccm der beiden Schichten enthalten, muß man von beiden Schichten kennen:

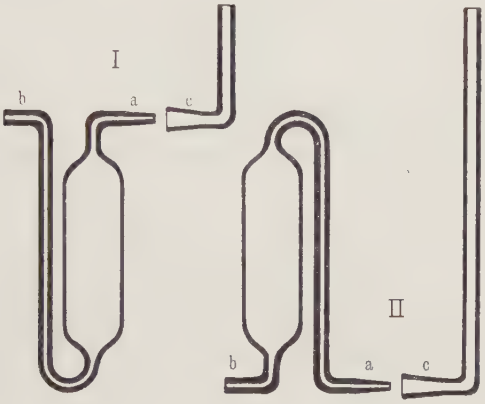
1. die Dichte, 2. den Salzgehalt, 3. den Alkoholgehalt.

### 1. Dichtebestimmung.

Bei der Wahl der Methode zur Bestimmung der Dichte muß man beachten, daß sie bei verschiedenen Temperaturen und in zwei übereinandergelagerten Schichten zu erfolgen hat; außerdem kann es vorkommen, daß eine der beiden Schichten sehr klein ist. Eine Trennung der beiden Schichten z. B. durch Abhebern wurde wegen der Verdampfung des Alkohols und der konstant zu haltenden Temperatur nicht für vorteilhaft gehalten. Nach mannigfachen Vorversuchen erwiesen sich die beiden in Fig. 2 gezeichneten Abänderungen des Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers[1]) als brauchbar. Die Pyknometer, die ich mir von Gundelach in Gehlberg (Thüringen) anfertigen ließ, haben ca. 7 ccm Inhalt. Der Durchmesser der Kapillare beträgt bei a $^1/_2$ mm, bei b 1 mm. Bei a befindet sich ein kleiner Glasschliff, auf den das Ansatzstück c paßt. Die Pyknometer

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, Lpzg. 1893, p. 110.

wurden mit destilliertem Wasser unter Zuhilfenahme einer Wasserstrahlsaugpumpe gereinigt, und hierauf im Trockenofen unter Durchsaugen von Luft getrocknet.




Figur 2.

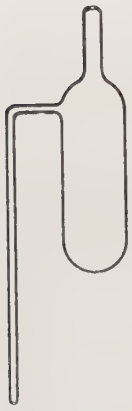
Zur Bestimmung der Dichte der oberen Schicht wird das Pyknometer I mit Ansatzstück und geeignet gebogenem Drahte zum Festhalten im Trockenofen auf einige Grade oberhalb der Versuchstemperatur erwärmt, hierauf das Ganze in die obere Schicht eingetaucht und durch schwaches Ansaugen an einem Kugelrohr, das durch einen Gummischlauch mit dem Ansatzstück verbunden ist, das Pyknometer ganz mit Flüssigkeit gefüllt. Nachdem das Ansatzstück noch unter der Flüssigkeit abgenommen wurde, hebt man das Pyknometer aus der Flüssigkeit, wobei sich die Flüssigkeit im weiteren Schenkel sofort zurückzieht, da die Temperatur der Flüssigkeit immer höher gewählt wurde als die Zimmertemperatur. Das Pyknometer wird hierauf mit Wasser abgespült, getrocknet, und dann gewogen. Wurde derselbe Versuch mit destilliertem Wasser an Stelle der Flüssigkeit ausgeführt (bei gleicher Temperatur) und das Pyknometer auch noch leer gewogen, so läßt sich aus diesen drei Wägungen die Dichte der Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur in bekannter Weise berechnen.

Bei der unteren Schicht verfährt man ebenso wie bei der oberen Schicht, nur muß man beim Einbringen des Pyknometers II in die Flüssigkeit in das Ansatzstück schwach hineinblasen, damit nicht schon von der oberen Schicht ein Teil

in das Pyknometer gelangt. Nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit wird das Pyknometer II vorsichtig umgekehrt, um ein Auslaufen der Flüssigkeit zu vermeiden.

## 2. Salzbestimmung.

Der Gehalt der beiden Schichten an Kaliumkarbonat wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ normal Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt. Zur Entnahme der zur Titration nötigen Menge der Flüssigkeit dienten Pipetten (Fig. 3), die so beschaffen sind, daß keine Flüssigkeit durch Verdampfen verloren geht[1]). Die Pipetten wurden wie die Pyknometer gereinigt und getrocknet. Durch Wägen vor und nach dem Ansaugen der Schicht (bei der unteren Schicht wurde zuerst schwach hineingeblasen) ist die Menge der zu titrierenden Flüssigkeit bestimmt. Hierauf wird die in der Pipette enthaltene Lösung durch Nachspülen mit destilliertem Wasser quantitativ in ein kleines Becherglas gebracht und mit einem oder zwei Tropfen einer Lösung von 1 g Methylorange in 1 l Wasser versetzt[2]). Es wird hierauf unter stetem Umschwenken des Becherglases solange $\frac{n}{10}$-Salzsäure aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette zufließen lassen, bis die gelbe Färbung der Flüssigkeit durch eine orangebräunliche Färbung ersetzt wird. Der jeweilige Stand der $\frac{n}{10}$-Salzsäure in der Bürette kann vermittelst eines hinter die Bürette gehaltenen weiß-schwarzen Papierstreifens sehr genau abgelesen werden[3]). Die verbrauchte $\frac{n}{10}$-Salzsäure ist dem Kaliumkarbonat, das in der gewogenen Menge der betreffenden Schicht enthalten ist, äquivalent, woraus der Salzgehalt berechnet werden kann. Neben der Bürette mit $\frac{n}{10}$-Salzsäure befand sich eine solche mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge.



Figur 3.

[1]) Ostwalt, Handbuch, p. 213.
[2]) Gutbier und Birckenbach, Maßanalyse, Erlg. 1905, p. 10.
[3]) Mohr, Titriermethode, Brschw. 1896, p. 17.

Wurde einmal zuviel Salzsäure zugegeben, so konnte mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge zurücktitriert werden.

Bei den Schichten, die Mangansulfat enthielten, wurde der Salzgehalt durch Abdampfen gefunden; dazu wurde eine Platinschale, die eine gewogene Menge der betreffenden Schicht enthielt, solange in einem Trockenofen auf 100 bis 110° erhitzt, bis alles Wasser verdunstet war. Das Salz enthielt dann noch ein Molekül Kristallwasser, was durch längeres Erhitzen auf ca. 300° entfernt wurde.

### 3. Bestimmung des Alkoholgehaltes.

Die Bestimmung des Prozentgehalts an Alkohol versuchte ich nach Bodländer[1]) sowie Traube und Neuberg[2]) durch Abdampfen der Lösung und durch die Bestimmung der Dichte des Destillats auszuführen. Die Vorversuche führte ich mit Lösungen von Kaliumnitrat in Alkohol-Wassergemischen aus, und erhielt bei Verwendung eines Glaskolbens als Abdampfgefäß bis zu 3% Fehler. Nach einer großen Reihe von Vorversuchen wählte ich eine sog. Ente[3]), an deren eine Öffnung ein Glasschliff mit durchgehendem ca. 3 mm weitem Glasrohre angebracht war. Die andere Öffnung wurde durch eine mit einem abnehmbaren Liebig'schen Kühler versehene Glasröhre mit der Vorlage verbunden. Die Vorlage, die durch ein Wasserbad gekühlt wurde, konnte durch eine weitere Öffnung mit einer Saugpumpe verbunden werden. Die Ente wurde in einen zweiwandigen Ofen aus Eisenblech gesetzt, in dem sie gleichmäßig erwärmt werden konnte.

Bei dieser Anordnung sollten nach dem Eindampfen der Lösung durch Überleiten eines Luftstromes mittels der angesetzten Saugpumpe die letzten Spuren Wasser aus der Ente entfernt werden, und nach dem Abnehmen des Kühlers das in dem Kühlrohre zurückgebliebene Wasser durch Erwärmen mit einer Bunsenflamme und durch die Saugwirkung der Pumpe noch in die Vorlage gebracht werden. Es gelang mir damit,

[1]) G. Bodländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 7 (1891), p. 315.

[2]) J. Traube und O. Neuberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 1 (1887), p. 510.

[3]) Ostwald, Handbuch, p. 213.

den ursprünglichen Fehler von ca. 3% auf ungefähr 0,3% herabzudrücken. Diese Anordnung wäre um so vorteilhafter, als man außer dem Prozentgehalt des Lösungsmittels auch noch den Salzgehalt der Lösung erhalten würde, die Titration also überflüssig wäre. Beim ersten Versuch mit Kaliumkarbonat an Stelle des bisher verwendeten Kaliumnitrats zeigte sich jedoch das Glas bereits so stark vom Kaliumkarbonat angegriffen, daß es beim zweiten Versuch zersprang. Mit einer zweiten Ente ging es ebenso[1]). Es mußte deshalb auf den Gebrauch der Ente oder entsprechender Anordnungen verzichtet und eine andere Methode zur Bestimmung des Prozentgehaltes des Lösungsmittels an Alkohol gesucht werden.

Daß die Dichte der betreffenden Schicht zur Alkoholbestimmung unbrauchbar ist, sieht man an folgendem Beispiel. Die Dichte bei 10,0% Alkohol beträgt 0,98393 bei 10,1% Alkohol 0,98380. Gibt man gleiche Mengen Salz zu beiden Alkoholen, so werden die Dichten auch keine größere Verschiedenheit zeigen. Man ersieht daraus, wie genau man die Dichtebestimmung durchführen müßte, um genügend genaue Werte für den Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol zu erhalten.

Durch die Bestimmung der Sättigungstemperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit und deren Salzgehalt den Prozentgehalt des Lösungsmittels festzustellen, wie Fleckenstein[2]) verfuhr, war ebenfalls nicht möglich.

Schließlich gelang es in der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung ein sehr genaues Mittel zur Bestimmung des Alkoholgehaltes zu finden. Über die Versuche, die hier durchzuführen waren, wird im II. Teil der Arbeit berichtet werden. Hier sei nur erwähnt, daß numerische und graphische Beziehungen zwischen Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol, Salzgehalt und Leitfähigkeit aufgestellt wurden.

---

[1]) In der Abhandlung B. R. de Bruyns Zeitschr. f. phys. Chem. 32, p. 63, der den Alkoholgehalt durch Abdampfen bestimmte (s. d. p. 65), ist nichts derartiges bemerkt. Dies kann nur daher kommen, daß B. R. de Bruyn das Wasser nicht vollständig aus dem Salz entfernte, was er jedoch bei der Salzbestimmung durch Abdampfen für notwendig hielt (s. d. p. 66).

[2]) A. Fleckenstein, Erlanger Dissert., 1904, p. 31.

Um den Prozentgehalt für die Schichten, die Kaliumkarbonat enthalten, zu bestimmen, wurden mittels ähnlicher Pipetten wie für die Salzbestimmung Proben aus beiden Schichten entnommen, und deren Gewicht bestimmt. Diese Proben wurden dann aus später mitzuteilenden Gründen mit einer Lösung von Kaliumkarbonat in Wasser von bekannter Konzentration versetzt. Die zugesetzten Mengen mußten ebenfalls durch Wägung bestimmt werden. Hierauf wurde die Leitfähigkeit der beiden verdünnten Lösungen bestimmt und außerdem noch durch Titration die Menge Salz, die sich in 100 ccm dieser Lösungen befindet. Dies hätte ich mir ersparen können, wenn ich vorausgesehen hätte, daß die Lösungen zur Bestimmung des Alkoholgehalts mit einer anderen Lösung versetzt werden müssen, indem ich bei den Leitfähigkeitsbestimmungen den Salzgehalt nicht durch die Menge Salz in 100 ccm, sondern in 100 g der Lösung bestimmt hätte, wie ich dies dann auch bei den Versuchen mit Mangansulfat machte. Aus der Leitfähigkeit und dem Salzgehalt in 100 ccm konnte der Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol dieser verdünnten Lösungen nach Teil II ermittelt werden, und dadurch auch der Alkoholgehalt der beiden Schichten.

Bei den Versuchen mit Mangansulfat mußte man beachten, daß sich aus manchen Schichten bei Temperaturerniedrigung Kristalle abschieden, die sich in der Schicht auch bei Wasserzusatz nicht mehr lösten. Dies konnte dadurch vermieden werden, daß der Zusatz von Mangansulfat in Wasser nicht erst zugegeben wurde, als sich in der Pipette schon die Schicht befand, sondern vorher, und dann erst die Schicht angesaugt wurde.

### c) Berechnung.

Die Schicht enthalte in 100 ccm bei $t^0$ a g Salz, b g Wasser und c g Alkohol. Die Dichte der Schicht bei $t^0$ bezogen auf Wasser von $4^0$ sei s.

1. Dichte: Das Gewicht der Lösung im Pyknometer betrage m g und das Gewicht des Wassers von $t^0$ im Pyknometer n g. Die Dichte der Schicht ergibt sich als $s = \frac{m}{n} \cdot s'$, wobei s' die Dichte des Wassers bei $t^0$ bedeutet. Die Korrektion wegen des Luftauftriebs auszuführen hatte keinen Zweck,

da ja alle Dichten in der Nähe von 1 lagen, und daher die Korrektion innerhalb der Versuchsfehler lag.

2. Salzgehalt: Durch den Versuch wurde bestimmt, daß in d g der Schicht e g Salz vorhanden sind. d g entsprechen aber $\frac{d}{s}$ ccm. Daraus ergibt sich der Salzgehalt $a = 100 \cdot \frac{e \cdot s.}{d}$

3. Alkoholgehalt: α) Schichten mit Kaliumkarbonat. Zur Bestimmung des Alkoholgehalts wurden f g der Schicht verwendet. Dazu kommen g g einer h % Salzlösung[1]). Die verdünnte Lösung enthält in 100 ccm i g Salz, ihre Leitfähigkeit betrage k. Die Berechnung ergibt sich aus folgender Tabelle:

| | Salz | Alkohol |
|---|---|---|
| In d g der Schicht . . . . . | e g | — |
| In f g der Schicht . . . . . | $\frac{e \cdot f}{d}$ g | z g |
| 100 ccm enthalten . . . . . | — | $c = \frac{z \cdot 100 \cdot s}{f}$ |
| Zusatz g g h % Salzlösung . . | $\frac{g \cdot h}{100}$ g | O g |
| Mischung (f+g) g . . . . . | $\left(\frac{e \cdot f}{d} + \frac{g \cdot h}{100}\right)$ g | z g |
| In 100 ccm der Mischung . . | i g Salz | Leitfähigkeit k daraus Alkoholgehalt l |
| In 100 g des Lösungsmittels . | — | l g |
| In $\left(f + g - \frac{e \cdot f}{d} - \frac{g \cdot h}{100}\right)$ g des Lösungsmittels . . . | — | $\frac{l}{100} \cdot \left(f + g - \frac{e \cdot f}{d} - \frac{g \cdot h}{100}\right)$ g |

Diese $\frac{l}{100}\left(f + g - \frac{e \cdot f}{d} - \frac{g \cdot h}{100}\right)$ g Alkohol sind aber auch in f g der Schicht enthalten, also

$$z = \frac{l}{100}\left(f + g - \frac{e \cdot f}{d} - \frac{g \cdot h}{100}\right), \text{ wobei } c = \frac{z \cdot 100 \cdot s}{f}$$

daraus:

$$c = \frac{l \cdot s}{100 \cdot d \cdot f} \cdot [100 f\,(d - e) + d \cdot g\,(100 - h)].$$

1) Bei der unteren Schicht wurde meistens reines Wasser zugegeben, wodurch sich die Rechnung vereinfachte.

$\beta$) Schichten mit Mangansulfat. Zu p g einer geeigneten Lösung von Mangansulfat in Wasser kamen q g der Schicht. Die verdünnte Lösung enthält in 100 g r g Mangansulfat, ihre Leitfähigkeit beträgt $\varkappa$. Mit Hilfe der Kurven des II. Teils erhält man nun, daß die verdünnte Lösung in 100 g u g Alkohol enthält. Also sind in $(p+q)$ g der verdünnten Lösung $\frac{(p+q)\cdot u}{100}$ g Alkohol enthalten. Da der Alkohol jedoch nur in der Schicht vorkommt, so sind diese $\frac{(p+q)\cdot u}{100}$ g Alkohol in q g der Schicht enthalten, oder 100 g der Schicht enthalten $\frac{(p+q)\cdot u}{q}$ g Alkohol.

Also sind in 100 ccm der Schicht:

$$c = \frac{(p+q)\cdot u}{q}\cdot s \text{ g Alkohol.}$$

4. Wassergehalt: Es besteht folgende Beziehung:

$$s = \frac{a+b+c}{100}$$

daraus erhält man: $b = 100\cdot s - (a+c)$.

Zur Ausrechnung fertigte man Tabellen an, in welche die ermittelten Zahlen eingetragen wurden, und in denen die Berechnung in übersichtlicher Weise ausgeführt werden konnte. Diese tabellarische Berechnung hatte auch den Vorteil, daß die Rechnung jederzeit mit geringer Mühe auf ihre Richtigkeit hin geprüft werden konnte.

## Versuche.

### a) Zusammensetzung der Schichten.

Im folgenden befinden sich die über die Zusammensetzung der beiden Schichten ermittelten Werte in Tabellen. Und zwar wurde die Zusammensetzung einer Reihe von zusammengehörigen Schichten ermittelt bei Lösungen in Alkohol-Wassergemischen von:

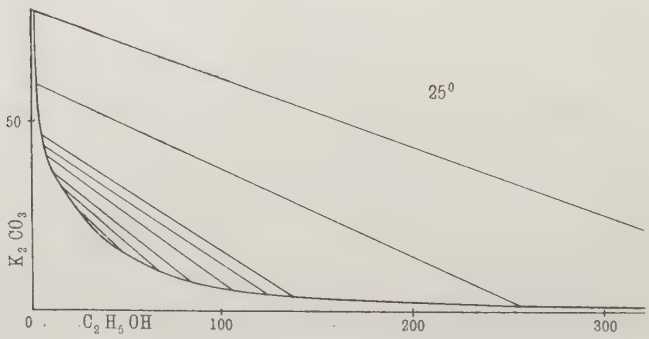
1. Kaliumkarbonat bei 25°: Tabelle 1 und Kurve Fig. 4.
2. Kaliumkarbonat bei 40°: Tabelle 2 und Fig. 5.
3. Kaliumkarbonat bei 60°: Tabelle 3 und Fig. 6.
4. Mangansulfat bei 25°: Tabelle 4 und Fig. 7.

In den Tabellen bedeuten a, b und c die Mengen Salz, Wasser und Alkohol in 100 ccm der oberen Schicht, s die Dichte derselben, und a' resp. c' die Mengen Salz und Alkohol, die auf 100 g Wasser in der oberen Schicht kommen. Die anderen Buchstaben beziehen sich entsprechend auf die untere Schicht.

**Tabelle 1.**

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 25°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Obere Schicht | a | 0,12 | 0,37 | 1,33 | 1,88 | 2,36 | 3,72 | 5,76 | 10,26 |
| | b | 15,53 | 24,14 | 37,58 | 40,36 | 43,77 | 49,43 | 55.11 | 63,18 |
| | c | 67,81 | 62,00 | 51,53 | 49,42 | 46,52 | 41,65 | 36,75 | 29,17 |
| | s | 0,8346 | 0,8651 | 0,9044 | 0,9166 | 0,9265 | 0,9480 | 0,9762 | 1,0261 |
| | a' | 0,77 | 1,52 | 3,53 | 4,65 | 5,39 | 7,52 | 10,46 | 16,24 |
| | c' | 436,6 | 256,8 | 137,1 | 122,5 | 106,3 | 84,26 | 66,68 | 46,16 |
| Untere Schicht | $\alpha$ | 63,65 | 49,82 | 38,77 | 35,62 | 34,10 | 29,96 | 26,00 | 20,13 |
| | $\beta$ | 80,63 | 83,86 | 84,24 | 84,32 | 83,44 | 81,82 | 79,41 | 74,66 |
| | $\gamma$ | 1,20 | 2,44 | 5,15 | 6,15 | 6,89 | 9,33 | 12,41 | 17,69 |
| | $\sigma$ | 1,4548 | 1,3612 | 1,2816 | 1,2609 | 1,2443 | 1,2111 | 1,1782 | 1,1248 |
| | $\alpha'$ | 78,95 | 59,41 | 46,02 | 42,24 | 40,87 | 36,62 | 32,74 | 26,96 |
| | $\gamma'$ | 1,49 | 2,91 | 6,11 | 7,30 | 8,26 | 11,41 | 15,63 | 23,70 |

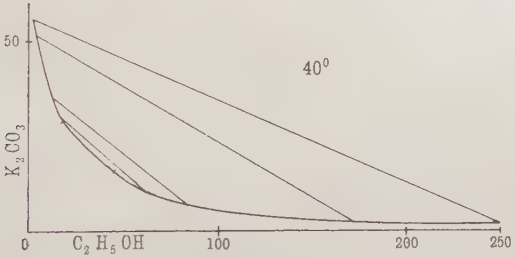



Figur 4.

## Tabelle 2.

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 40°.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Obere Schicht | a | 0,43 | 0,73 | 3,43 | 5,72 | — | 10,07 |
| | b | 24,38 | 31,81 | 49,04 | 56,24 | — | 62,73 |
| | c | 60,86 | 54,67 | 41,17 | 34,97 | — | 28,70 |
| | s | 0,8567 | 0,8721 | 0,9364 | 0,9693 | — | 1,0150 |
| | a′ | 1,76 | 2,28 | 6,99 | 10,17 | — | 16,06 |
| | c′ | 249,6 | 171,9 | 83,96 | 62,19 | — | 45,75 |
| Untere Schicht | α | 46,70 | 42,97 | 28,11 | 22,96 | 22,26 | — |
| | β | 83,96 | 84,19 | 80,93 | 78,13 | 77,71 | — |
| | γ | 2,82 | 3,75 | 10,50 | 13,93 | 13,99 | — |
| | σ | 1,3348 | 1,3091 | 1,1954 | 1,1502 | 1,1396 | — |
| | α′ | 55,62 | 51,04 | 34,73 | 29,39 | 28,64 | — |
| | γ′ | 3,36 | 4,46 | 12,97 | 17,82 | 18,01 | — |




Figur 5.

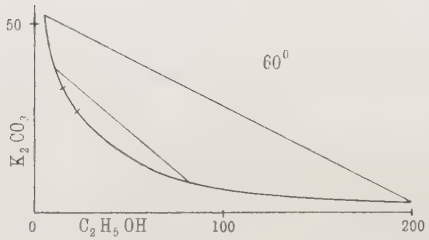
## Tabelle 3.

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 60°.

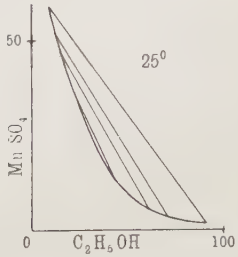
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Obere Schicht | a | 0,71 | 3,73 | — | — |
| | b | 28,14 | 48,62 | — | — |
| | c | 56,37 | 40,35 | — | — |
| | s | 0,8522 | 0,9270 | — | — |
| | a′ | 2,53 | 7,66 | — | — |
| | c′ | 200,3 | 82,99 | — | — |

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 60°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Untere Schicht | $\alpha$ | 42,72 | 31,41 | 26,29 | 19,89 |
| | $\beta$ | 82,05 | 81,37 | 79,26 | 74,24 |
| | $\gamma$ | 4,49 | 8,71 | 11,91 | 16,80 |
| | $\sigma$ | 1,2926 | 1,2149 | 1,1746 | 1,1093 |
| | $\alpha'$ | 52,06 | 38,60 | 33,15 | 26,80 |
| | $\gamma'$ | 5,47 | 10,70 | 15,03 | 22,63 |




Figur 6.




Figur 7.

## Tabelle 4.

$MnSO_4$. Versuchstemperatur 25°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Obere Schicht | a | 0,85 | 1,85 | 3,11 | 8,88 |
| | b | 46,86 | 53,13 | 57,11 | 64,74 |
| | c | 42,81 | 37,86 | 34,78 | 28,00 |
| | s | 0,9052 | 0,9284 | 0,9500 | 1,0162 |
| | a' | 1,81 | 3,48 | 5,45 | 13,72 |
| | c' | 91,35 | 71,26 | 60,90 | 43,25 |
| Untere Schicht | $\alpha$ | 49,19 | 42,68 | 38,00 | 27,29 |
| | $\beta$ | 83,19 | 82,16 | 80,82 | 76,23 |
| | $\gamma$ | 8,04 | 9,93 | 11,71 | 17,07 |
| | $\sigma$ | 1,4042 | 1,3477 | 1,3053 | 1,2059 |
| | $\alpha'$ | 59,13 | 51,95 | 47,02 | 35,79 |
| | $\gamma'$ | 9,67 | 12,09 | 14,49 | 22,40 |

Aus den Tabellen für die Zusammensetzung der einzelnen Schichten ergibt sich: Bei den untersuchten Temperaturen und analog den Ergebnissen von Traube und Neuberg[1]) für Ammoniumsulfat entspricht einer Zunahme des Wassergehalts der oberen Schicht eine Zunahme des Salzgehaltes und eine Abnahme des Alkoholgehaltes der oberen Schicht, während für die untere Schicht der Salzgehalt abnimmt, der Alkoholgehalt zunimmt, und der Wassergehalt erst zu und dann abnimmt.

Aus den drei für die Temperaturen von 25°, 40° und 60° gezeichneten Kurven für Kaliumkarbonat und der Kurve für Mangansulfat, die uns für eine gegebene Zusammensetzung der Gesamtlösung angeben, ob und in welche Schichten dieselbe bei der betreffenden Temperatur zerfällt, folgt, daß dieselben genau den gleichen Charakter tragen. Der eine Kurventeil, der die oberen Schichten vorstellt, nähert sich der X-Achse asymptotisch, um, wie B. R. de Bruyn fand, in einem Punkte der ca. 91,5 %igem Alkohol entspricht, in die Kurve überzugehen, die uns das Gleichgewicht zwischen Lösungen und einem festen Hydrate vorstellt. In dieselbe Kurve geht auch der zweite Kurventeil über, und zwar bei ca. 0,4 %igem Alkohol. Die Analysenfehler sind jedoch bei diesen sehr hoch oder sehr niedrig prozentigen Alkoholen so groß[2]), daß ich diese Gleichgewichte nicht näher untersuchte. Die beiden Kurventeile gehen ohne Unterbrechung ineinander über. In der Zeichnung sieht es daher so aus, als ob wir es nur mit einer einzigen Kurve zu tun hätten. Diese Kurve wollen wir Schichtungskurve nennen, wobei wir jedoch voraussetzen, daß je zwei Punkte derselben einander zugeordnet sind. Nähert man sich dem Punkte, wo die beiden Kurventeile zusammenstoßen, so werden, wie man auch aus den Tabellen und Kurven sieht, die beiden Schichten einander mehr und mehr gleich, um für diesen Punkt identisch zu werden. Diese Lösung stellt uns also sozusagen eine kritische Lösung vor. An dieser Stelle möchte ich auch erwähnen, daß es natürlich für die Darstellung vollkommen gleich ist, ob ich die Schichtungskurve in meinem

1) J. Traube und O. Neuberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, (1887), p. 512.

2) B. R. de Bruyn, Zeitschr. f. phys. Chem. 32 (1900), p. 93.

Koordinatensystem oder wie B. R. de Bruyn in einem Dreieck auftrage. Aus praktischen Gründen wurde jedoch das rechtwinkelige System bevorzugt.

Legen wir die drei Schichtungskurven für Kaliumkarbonat aufeinander, so decken sich dieselben fast vollkommen, daraus folgt, daß die Temperatur bei Kaliumkarbonat in Gemischen von Alkohol und Wasser nur sehr geringen Einfluß auf die Schichtenbildung ausübt. Die Versuche zeigten, daß dies auch bei Mangansulfat der Fall ist.

Aus der schon in der Einleitung erwähnten Arbeit von Traube und Neuberg „Über Schichtenbildung in Gemischen von Alkohol, Wasser und Salzen oder Basen", konnten die experimentellen Ergebnisse der Lösungen mit Ammoniumsulfat verwendet werden. Die umgerechneten Tabellen lieferten folgendes Ergebnis:

**Tabelle 5.**

$(NH_4)_2SO_4$. Versuchstemperatur 33°.

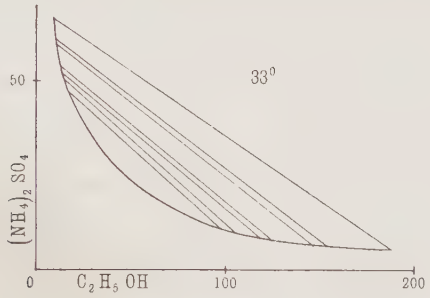
| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Obere Schicht | a' | 5,55 | 6,51 | 6,69 | 8,32 | 8,63 | 9,90 | 10,97 |
| | c' | 189,1 | 154,1 | 146,6 | 123,3 | 118,7 | 107,6 | 97,41 |
| Untere Schicht | a' | 66,31 | 60,83 | 59,19 | 54,72 | 52,88 | 51,15 | 47,84 |
| | γ' | 9,15 | 10,33 | 10,95 | 11,73 | 12,21 | 13,83 | 15,96 |

**Tabelle 6.**

$(NH_4)_2SO_4$.

| Versuchstemperatur | | 16,6° | 33° | 41,8° | 55,7° |
|---|---|---|---|---|---|
| Obere Schicht | a' | 13,24 | 10,97 | 10,54 | 10,10 |
| | c' | 76,14 | 97,41 | 100,7 | 107,8 |
| Untere Schicht | a' | 48,87 | 47,84 | 47,58 | 47,01 |
| | γ' | 16,90 | 15,96 | 15,93 | 15,36 |

Die Schichtungskurve für Ammoniumsulfat bei 33° wurde in Fig. 8 aufgetragen; sie besitzt im allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die anderen Schichtungskurven. Trägt man die für die verschiedenen Temperaturen angegebenen Zusammen-




Figur 8.

setzungen der beiden Schichten im Koordinatensystem auf, und verbindet die zusammengehörigen Punkte wie immer durch Gerade, so schneiden sich diese vier Geraden annähernd in einem Punkte, wie es auch sein muß, da Traube und Neuberg zu diesen Schichten ungefähr das gleiche Verhältnis von Wasser, Alkohol und Salz nahm.

### b) Änderung der Schichten mit der Temperatur.

Wie wir im vorhergehenden Abschnitt gesehen haben, decken sich die drei Schichtungskurven für Kaliumkarbonat beinahe. Das heißt: die Abweichungen für die drei Schichtungskurven liegen sehr oft innerhalb der Fehlergrenzen. Um daher die Lage der Schichtungskurven zueinander näher festzustellen, mußten noch genauere Untersuchungen über die Abhängigkeit des Eintritts und des Verschwindens der Schichtenbildung mit der Temperatur angestellt werden. Dabei wurde so verfahren, daß wie bei den vorhergehenden Untersuchungen eine Schichtenbildung bei 25° hergestellt wurde. Nach vollkommener Klärung der beiden Schichten wurde aus denselben je eine Probe zur Salzbestimmung entnommen, und außerdem ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen von 12 mm Durchmesser und ca. 11 cm Länge zu $^3/_4$ seines Inhalts mit je einer Schicht gefüllt. Nachdem die Glasröhrchen gut verkorkt waren, wurden sie in

je einem Wasserbade durch ein Rühr- und Schüttelwerk nach Fleckenstein[1]) auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Das Rühr- und Schüttelwerk besteht im wesentlichen aus einem in ein Wasserbad eintauchenden Holzstabe, an dem oben und unten je eine durch einen Schnurlauf miteinander verbundene Rolle angebracht ist. Die untere Rolle ist mit einer um dieselbe Achse drehbaren Spirale zur Aufnahme des mit der Lösung gefüllten Glasröhrchens fest verbunden. Die beiden Schüttelwerke wurden mit demselben Motor betrieben, der auch das andere Rührwerk in Gang brachte. Der Eintritt und das Verschwinden der Schichtenbildung wurde durch das Auftreten resp. Verschwinden einer milchartigen Trübung im Glasröhrchen erkannt.

Bei sämtlichen Versuchen, die mit der oberen Schicht angestellt wurden, trennte sich dieselbe unterhalb 25° in zwei Schichten, während sie oberhalb 25° stets eine homogene Lösung bildete.

Bei der unteren Schicht lag die Sache wesentlich anders. Hier war die Schicht unter 25° immer homogen, und die Trennung in zwei Schichten erfolgte oberhalb 25°. Die Schichtenbildung verschwand jedoch wieder bei einem Salzgehalt von 35,19 g in 100 g der Schicht bei 42°, bei einem Salzgehalt von 32,85 g bei 51°; dann blieb die Lösung in beiden Fällen bei weiterem Erhitzen homogen. Bei einem Salzgehalt von 21,16 g in 100 g der Schicht verschwand die Schichtenbildung selbst beim Erhitzen auf 80° noch nicht. Die sich abscheidende obere Schicht wurde jedoch mit steigender Temperatur wieder kleiner, so daß bei genügend hoher Temperatur wahrscheinlich auch hier die Lösung wieder homogen geworden wäre. Genau denselben Gang der Erscheinungen konnte ich noch bei einer anderen unteren Schicht beobachten, die in 100 g 17,90 g Kaliumkarbonat enthielt.

Haben wir eine Lösung, die uns eine Schicht von 25° vorstellt, und ist dieselbe z. B. bei 40° in zwei Schichten geteilt, so wissen wir, daß bei dem betreffenden Punkt der Kurve für 25° die Schichtungskurve für 40° außerhalb der für 25° liegen muß, d. h. in der Nähe des Punktes zwischen der Schichtungs-

---

1) A. Fleckenstein, Erlanger Dissert. 1904 p. 8.

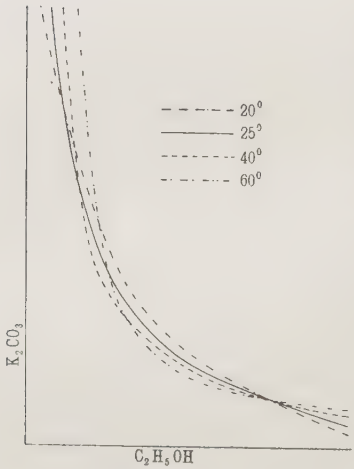
kurve für 25° und den beiden Achsen verlaufen muß. Ist die Lösung bei 40° homogen, so muß die Kurve für 40° innerhalb der für 25° liegen, oder an dieser Stelle mit ihr zusammenfallen.

Aus den Versuchen folgt daher, daß bei der oberen Schicht die Kurven unter 25° unterhalb der 25° Kurve verlaufen, während die ober 25° oberhalb derselben verlaufen. Für die untere Schicht folgt aber, daß für großen Salzgehalt die Kurve für eine höher gelegene Temperatur höher gelegen ist, als die Kurve für eine niedrigere Temperatur.

Demnach verläuft die Kurve z. B. für 50° in der oberen Schicht ganz innerhalb der Schichtungskurve für 25°, der Anfang der Kurve für die untere Schicht liegt ebenfalls auf derselben Seite der 25° Kurve. Nun folgt aber, da bei einem Salzgehalt von 35,19 g die Schichtenbildung bei 42° und bei einem Salzgehalt von 32,85 g bei 51° verschwindet, daß die Kurven für 42° bis 51° sämtlich innerhalb der beiden Punkte auf der 25° Kurve, die den Salzgehalten entsprechen, die Kurve für 25° schneiden müssen. Und zwar schneidet eine Kurve die Kurve für 25° in um so größeren Abstand von der Y-Achse, je höher die betreffende Temperatur ist. Da nun jede Kurve ihren Anfangs- und Endpunkt auf derselben Seite der 25° Kurve hat, stetig ist, und die 25° Kurve einmal schneidet, so muß jede Kurve die Kurve für 25° noch einmal schneiden. Diesen Schnittpunkt auf dem Kurventeil anzunehmen, der der unteren Schicht entspricht, ist nach den Versuchen nicht möglich, da es dann ja bei 25° untere Schichten von nicht zu großem Salzgehalte geben müßte, die sich beim Abkühlen in zwei Schichten trennen, beim Erwärmen aber homogen bleiben müßten, was aber niemals beobachtet werden konnte. Auf dem Kurventeil, der der oberen Schicht entspricht, kann dieser Punkt auch nicht liegen, da ja nach meinen Versuchen die Kurve entweder ganz oberhalb oder ganz unterhalb der Kurve für 25° verläuft. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit übrig, daß der zweite Schnittpunkt in den Punkt fällt, der sowohl der oberen als auch der unteren Schicht angehört, dem schon oben erwähnten kritischen Punkt.

Es müssen also alle Kurven durch den kritischen Punkt der 25° Kurve gehen, und aus denselben Gründen müßte auch dieser Punkt für sämtliche anderen Kurven der kritische Punkt sein, so daß also bei jeder Temperatur diejenige Lösung, deren

beide Schichten einander identisch sind, immer durch denselben Punkt unseres Koordinatensystems dargestellt wird. Für diese Annahme spricht auch die graphische Darstellung der Kurven für 25°, 40° und 60°, wo der kritische Punkt auf die Lösung von der Zusammensetzung ca. 30,0 g Alkohol, 22,5 g Kaliumkarbonat und 100 g Wasser fällt. (Eigentlich dürfte ich den Satz, daß für Kaliumkarbonat die kritische Lösung für alle Temperaturen gleich ist, nicht ohne weiteres aussprechen, da es leider unmöglich war, solche Punkte, die möglichst nahe dem kritischen Punkte liegen, als Schichten zu erhalten, und diese Schichten dann auf ihre Veränderung mit der Temperatur zu prüfen. Genauer ist folgende Formulierung des Satzes: Die kritische Lösung hängt bei Kaliumkarbonat so gut wie nicht von der Temperatur ab).

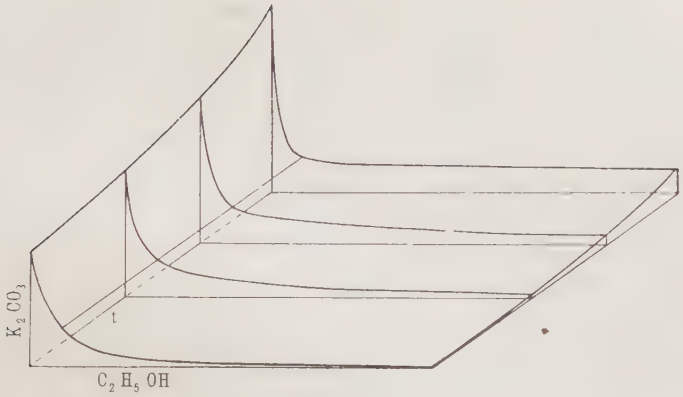


Figur 9.

Der Verlauf der Kurven für 20°, 25°, 40° und 60° ist in Fig. 9 dargestellt. Die Abweichungen von der Kurve für 25° sind stark vergrößert. Geht man auf einer Kurve vom kritischen Punkt aus aufwärts, so schneidet diese Kurve zuerst die Kurve für die höchste Temperatur und dann die nächstfolgenden. Trägt man die Kurven für die verschiedenen Temperaturen im Raum auf, indem man als dritte Achse die Temperatur nimmt, so entsteht eine Fläche (Fig. 10), die sich auf der Seite der tiefer gelegenen Temperaturen verflacht.

Mit diesen Ergebnissen über die Änderung der Schichtenbildung mit der Temperatur für Lösungen von Kaliumkarbonat in Gemischen von Alkohol und Wasser stimmen auch die Kurven der Fig. 4 bis 6 überein. Nur die Lage dreier Punkte, die der oberen Schicht bei 40° entsprechen, stimmt nicht mit der oberen Schicht bei 25° überein. Die Kurven von 25° und 40° stehen ganz im Einklang mit der 60° Kurve.

Die Werte, die B. R. de Bruyn für die Zusammensetzung




Figur 10.

der zusammengehörigen Schichten bei Kaliumkarbonat erhielt[1]), befinden sich umgerechnet in folgenden Tabellen, und stimmen mit wenig Ausnahmen mit meinen Kurven überein.

## Tabelle 7.

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 17°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Obere Schicht | a' | 0,5 | 4,7 | 9,8 | 10,8 | 17,0 | — | — | 20,0 |
| | c' | 426 | 109 | 67,5 | 61,3 | 43.3 | — | — | 36,3 |
| Untere Schicht | $\alpha'$ | 75,1 | 43,7 | 34,9 | 33,5 | — | 27,8 | 25,1 | — |
| | $\gamma'$ | 1,2 | 6,9 | 12,4 | 14,0 | — | 21,5 | 25,5 | — |

## Tabelle 8.

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 35°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Obere Schicht | a' | 6,9 | 18,2 |
| | c' | 90,7 | 42,8 |
| Untere Schicht | $\alpha'$ | 35,6 | 23,2 |
| | $\gamma'$ | 10,8 | 27,4 |

[1]) B. R. de Bruyn, Zeitschr. f. phys. Chem. 32 (1900), p. 96. In Tabelle 17 befindet sich dort ein Druckfehler, indem es unter % W an Stelle von 77,9, 67,9 heißen muß.

Auch die von B. R. de Bruyn bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Zusammensetzung der beiden Schichten, die mit dem festen Hydrate im Gleichgewicht stehen, stimmt mit meinen Kurven überein.

Ferner machte Snell[1]) die Beobachtung, daß ein Gemisch von 25,3 g Kaliumkarbonat und 25,3 g Alkohol auf 100 g Wasser unterhalb 40° und oberhalb 70° eine homogene Lösung bildet, sich aber dazwischen in zwei Schichten trennt, was ebenfalls mit meinen Kurven übeinstimmt.

Die Resultate Linebargers[2]) konnten nicht verwendet werden, denn Linebarger arbeitete mit zu wenig Substanz, um genaue Resultate erwarten zu lassen, wie auch schon B. R de Bruyn auf die Ungenauigkeit der Bestimmungen hinwies[3]). Es sei hier nur erwähnt, daß Linebarger zu 0,5 bis 2 ccm einer Lösung eines Salzes in Wasser von bekannter Konzentration aus zwei Büretten Wasser und Alkohol zufließen ließ, bis immer die Lösung gerade anfing sich zu trüben. Es konnte daraus die Zusammensetzung einer Reihe von oberen Schichten berechnet werden.

### c) Prüfung der von Bodländer sowie W. Herz und M. Knoch aufgestellten Gesetze.

Weiterhin benutze ich meine Versuchsergebnisse, um das Gesetz zu prüfen, das G. Bodländer aufstellte, daß nämlich „in erster Annäherung in gleichen Volumen der bei gleicher Temperatur gesättigten Lösungen eines Stoffes in Wasser von verschiedenem Alkoholgehalt das Verhältnis der Menge Wasser W zur Kubikwurzel aus der Menge des gelösten Stoffes S ein konstantes sein müsse“[4]). Die folgenden Tabellen enthalten die Werte von $\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = I$ für die oberen und unteren Schichten bei Kaliumkarbonat und Mangansulfat bei den untersuchten Temperaturen, da man die Schichten gewissermaßen auch als gesättigte Lösungen auffassen kann, weil dieselben für einen bestimmten Alkoholgehalt und eine bestimmte Temperatur den Lösungen von höchst möglichen Salzgehalten entsprechen. Die Tabellen 9,

[1]) Snell, Journ. of phys. chem. 2 (1898), p. 457.
[2]) Linebarger, Americ. chem. Journ. 14 (1892), p. 380.
[3]) B. R. de Bruyn, Zeitschr. f. phys. Chem. 32 (1900), p. 98.
[4]) G. Bodländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 7 (1891), p. 314.

10 und 11 beziehen sich auf Kaliumkarbonat, die Tabelle 12 auf Mangansulfat, dabei bedeuten A, W und S die Mengen Alkohol, Wasser und Salz in 100 ccm der Schicht, I das Verhältnis $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ und II das Verhältnis $\frac{(S+A)\cdot W}{S+A+W}$.

**Tabelle 9.**

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 25°.

| | A | W | S | I | II |
|---|---|---|---|---|---|
| Untere Schicht | 1,20 | 80,63 | 63,65 | 20,2 | 35,9 |
| | 2,44 | 83,86 | 49,82 | 22,6 | 32,2 |
| | 5,15 | 84,24 | 38,77 | 24,9 | 28,8 |
| | 6,15 | 84,32 | 35,62 | 25,6 | 27,9 |
| | 6,89 | 83,44 | 34,10 | 25,7 | 27,5 |
| | 9,33 | 81,82 | 29,96 | 26,3 | 26,5 |
| | 12,41 | 79,41 | 26,00 | 26,8 | 25,3 |
| | 17,69 | 74,66 | 20,13 | 27,5 | 25,1 |
| Obere Schicht | 29,17 | 63,18 | 10,26 | 29,1 | 24,3 |
| | 36,75 | 55,11 | 5 76 | 30,7 | 24,0 |
| | 41,65 | 49,43 | 3,72 | 31,9 | 23,7 |
| | 46,52 | 43,77 | 2,36 | 32,9 | 23,1 |
| | 49,42 | 40,36 | 1,88 | 32,7 | 22,6 |
| | 51,53 | 37,58 | 1,33 | 34,2 | 22,0 |
| | 62,00 | 24,14 | 0,37 | 33,7 | 17,4 |
| | 67,81 | 15,53 | 0,12 | 31,5 | 12,6 |

**Tabelle 10.**

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 40°.

| | A | W | S | I | II |
|---|---|---|---|---|---|
| Untere Schicht | 2,82 | 83,96 | 46,70 | 23,3 | 31,2 |
| | 3,75 | 84,19 | 42,97 | 24,0 | 30,1 |
| | 10,50 | 80,93 | 28,11 | 26,6 | 26,1 |
| | 13,93 | 78,13 | 22,96 | 27,5 | 25,1 |
| | 13,99 | 77,71 | 22,26 | 27,6 | 24,7 |
| Obere Schicht | 28,70 | 62,73 | 10,07 | 29,1 | 24,0 |
| | 34,97 | 56,24 | 5,72 | 31,4 | 23,6 |
| | 41,17 | 49,04 | 3,43 | 32,5 | 23,4 |
| | 54,67 | 31,81 | 0,73 | 35,4 | 20,2 |
| | 60,86 | 24,38 | 0,43 | 32,4 | 17,4 |

**Tabelle 11.**

$K_2CO_3$. Versuchstemperatur 60°.

| | A | W | S | I | II |
|---|---|---|---|---|---|
| Untere Schicht | 4,49 | 82,05 | 42,72 | 23,5 | 30,0 |
| | 8,71 | 81,37 | 31,41 | 25,8 | 26,9 |
| | 11,91 | 79,26 | 26,29 | 26,7 | 25,8 |
| | 16,80 | 74,24 | 19,89 | 27,4 | 24,6 |
| Obere Schicht | 40,35 | 48,62 | 3,73 | 31,4 | 23,1 |
| | 56,37 | 28,14 | 0,71 | 31,5 | 18,9 |

**Tabelle 12.**

$MnSO_4$. Versuchstemperatur 25°.

| | A | W | S | I | II |
|---|---|---|---|---|---|
| Untere Schicht | 8,04 | 83,19 | 49,19 | 22,7 | 33,9 |
| | 9,93 | 82,16 | 42,68 | 23,5 | 32,1 |
| | 11,71 | 80,82 | 38,00 | 24,0 | 30,8 |
| | 17,07 | 76,32 | 27.29 | 25,3 | 28,0 |
| Obere Schicht | 28,00 | 64,72 | 8,88 | 31,3 | 23,5 |
| | 34,78 | 57,11 | 3,11 | 39,1 | 22,8 |
| | 37,86 | 53,13 | 1,85 | 43,3 | 22,7 |
| | 42,81 | 46,86 | 0,85 | 49,5 | 22,6 |

Zum Vergleich mit den Zahlen, die Bodländer erhielt, folgen hier einige Werte aus Bodländers Abhandlung. Er erhielt bei den unteren Schichten einer Lösung von Ammoniumsulfat in Alkohol-Wassergemischen folgende Werte:

19,02, 19,85, 20,09, 20,04, 19,56 bei den oberen Schichten: 27,54, 27,25, 26,93, 27,61, 31,71, 31,52 und 40,97.

Das Verhältnis $I = \frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ steigt mit dem Alkoholgehalt der Lösung, erreicht ein Maximum, und fällt dann wieder etwas. Auffallend ist, daß in der unteren Schicht, die mit der oberen das Maximum von I anzeigenden Schicht im Gleichgewicht steht, das Maximum des Wassergehaltes erreicht wird. Bei den Schichten, die einen mittleren Alkoholgehalt besitzen, ist das Verhältnis

ziemlich konstant, während es bei sehr wenig Alkoholgehalt sehr stark sinkt. Bemerkenswert ist auch, daß sich das Verhältnis I mit der Temperatur nicht ändert. Für den kritischen Punkt hat es ungefähr den Wert 28, sowohl bei Lösungen mit Kaliumkarbonat, als auch mit Mangansulfat.

In den Tabellen sind in der letzten Reihe die Werte berechnet, die der Ausdruck

$$II = \frac{(S + A) \cdot W}{S + A + W}$$

für die betreffende Lösung annimmt. Diesen Ausdruck haben W. Herz und M. Knoch[1]) an Stelle des Bodländerschen gesetzt, und damit z. B. für NaCl in Glyzerin-Wassergemischen folgende Werte erhalten: 23,4, 28,8, 29,5, 30,4, 29,5 und 16,8 mit steigendem Glyzeringehalt. Es zeigt sich auch hier, daß die Werte für mittleren Alkoholgehalt ziemlich gut konstant sind, während die für wenig oder viel Alkoholgehalt noch stärkere Abweichungen zeigen, als der Bodländersche Ausdruck. W. Herz und M. Knoch haben bei ihren Versuchen ein Maximum dieses Ausdrucks erhalten, während bei meinen Versuchen der Ausdruck mit steigendem Alkoholgehalt immer sinkt.

## II. Teil.

## Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser.

### Einleitung.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser sind eine große Anzahl von Untersuchungen angestellt worden. Ich möchte hier nur die Arbeiten von Arrhenius[2]), Cohen[3]), Lenz[4]), Völlmer[5]), Stephan[6]) sowie Jones und Bingham[7]) erwähnen. Diese

[1]) W. Herz und M. Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chemie 46 (1905), p. 193.

[2]) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 9 (1892), p. 487.

[3]) E. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. 25 (1898), p. 1.

[4]) R. Lenz, Mém. de Pétersb. 30 (1882), Nr. 7 p. 64.

[5]) K. Völlmer, Wied. Ann. 52 (1894), p. 328.

[6]) C. Stephan, Wied. Ann. 17 (1882), p. 673.

[7]) H. Jones und Bingham, Americ. chem. Journ. 33 (1905), p. 481.

Arbeiten beziehen sich jedoch beinahe ausschließlich auf ganz verdünnte Lösungen. C. Stephan untersuchte Lösungen bis zu einem Salzgehalt von 5%. Aus seinen Tabellen habe ich folgende Zahlen entnommen, wobei das Leitvermögen k auf 1 ccm Quecksilber bei 0° als Einheit bezogen ist.

Gehalt an NaCl 2 %.

| Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol | 13,7 | 35,1 | 49,0 |
|---|---|---|---|
| $10^9 \cdot k_{10^0}$ | 1230 | 722 | 540 |
| $10^9 \cdot k_{20^0}$ | 1670 | 1014 | 748 |

Aus dieser Tabelle ersieht man die starke Veränderung der Leitfähigkeit mit dem Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol und mit der Temperatur. Da die Temperatur jedoch ziemlich leicht konstant zu halten ist, so ist die elektrische Leitfähigkeit ein sehr gutes Mittel zur Bestimmung des Alkohols, wozu ja meine Untersuchungen über die Leitfähigkeit hauptsächlich dienen sollten. Vorversuche zeigten, daß bei einem Salzgehalt von 20 g Kaliumkarbonat in 100 ccm der Lösung das Verhältnis der Leitfähigkeit bei Wasser und bei 10%igem Alkohol als Lösungsmittel 1,5 beträgt. Dies heißt aber, daß bei gleichem Salzgehalt schon geringe Mengen Alkohol die elektrische Leitfähigkeit ziemlich stark herabzudrücken vermögen.

## Versuche.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit benutzte ich die Methode von F. Kohlrausch. Das Induktorium wurde im Nebenzimmer aufgestellt, um während des Versuches durch sein Geräusch nicht zu stören. Als Meßbrücke diente die Kohlrausch'sche Brückenwalze[1]). Bei Vergleichung mit einem Präzisionsrheostaten wurden die Angaben der Brücke als hinreichend genau für meine Versuche gefunden.

Als Widerstandsgefäße benutzte ich die gebräuchliche U-Rohrform mit gut schließenden Kautschuckdeckeln und Platinelektroden, die von Zeit zu Zeit mit der Lummer-Kurlbaumschen

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen etc., 1898, p. 42.

Flüssigkeit[1]) frisch platiniert wurden. Die Widerstandsgefäße wurden in ein großes Wasserbad gestellt, dessen Temperatur durch Umrühren und Zugabe von Wasser während des Versuchs auf $^1{}_{20}{}^0$ konstant gehalten werden konnte. Als Versuchstemperatur, die an einem in $^1{}_{10}{}^0$ geteilten Thermometer abgelesen werden konnte, wählte ich 15°. Die Eichung der Widerstandsgefäße geschah mittels der sog. Normalflüssigkeiten, die nach Kohlrausch und Holborn[2]) hergestellt wurden. Die dabei verwendeten Salze wurden von E. Merck in Darmstadt als puriss. bezogen, und wurden sämtlich durch Umkristallisieren aus der heiß gesättigten Lösung und Eindampfen gereinigt.

Die Widerstandskapazitäten ergaben bei

Gefäß I für KCl $^1{}_{10}$ norm. 3,7833, $MgSO_4$ max. 3,7816, Mittel: 3,7825.

Bei Gefäß II für KCl norm. 64.075, NaCl ges. 64,117, $MgSO_4$ max. 64,089, Mittel: 64,094.

Das Gefäß I wurde für schlecht leitende, das Gefäß II für gut leitende Lösungen gebraucht.

Das zu den Versuchen nötige Wasser wurde durch Destillation hergestellt. Das zu destillierende Wasser erhielt einen Zusatz von Kaliumpermanganat und Baryumhydroxyd, um vorhandene organische Substanzen zu zerstören und flüchtige Säuren zu binden. Das verwendete Kaliumkarbonat wurde von E. Merck in Darmstadt als „purissimum“ bezogen, erwies sich als genügend rein, und wurde vor Gebrauch durch mehrstündiges Erhitzen im Trockenofen auf ungefähr 160° und Abkühlenlassen im Exsikkator entwässert.

Die Lösungen von Kaliumkarbonat in Gemischen von Alkohol und Wasser wurden in folgender Weise hergestellt. Zunächst wurde der Alkoholgehalt eines Gemisches von Wasser und Alkohol bestimmt mittels eines Ostwaldschen Pyknometers bei 15° und mit Hilfe der Tabellen von Landolt und Börnstein[3]). Dann wurde dem Gemisch solange Kaliumkarbonat zugesetzt, bis Schichtenbildung eintrat. Hierauf wurde von demselben Alkohol-Wassergemisch soviel zugesetzt, daß die

---

[1]) Kohlrausch und Holborn ibid., p. 9.

[2]) Kohlrausch und Holborn ibid., p. 76.

[3]) Landolt und Börnstein, Phys. chem. Tabellen 1894, p. 224.

Schichtenbildung wieder verschwand (Temperatur der Lösung ca. 15°). Es konnten dann aus dieser Lösung und dem Alkohol-Wassergemisch beliebig viele Lösungen hergestellt werden, die alle den gleichen Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol besitzen.

Der Salzgehalt S (g Salz in 100 ccm der Lösung) wurde durch Titration bestimmt, und die Leitfähigkeit $\varkappa$ nach der oben beschriebenen Methode, wobei als Einheit der Leitfähigkeit die Leitfähigkeit eines Körpers angenommen wurde, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen, denen die Kurven in Fig. 11 entsprechen, zusammengestellt. Der Prozentgehalt des Alkohols bezieht sich auf 100 g des Lösungsmittels.

**Tab. 13.**

$C_2H_5OH$ 0 % (Wasser)

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 68,42 | 0,1674 |
| 58,89 | 0,1925 |
| 43,14 | 0,2081 |
| 41,03 | 0,2069 |
| 34,41 | 0,1986 |
| 27,51 | 0,1809 |
| 20,69 | 0,1531 |
| 13,69 | 0,1147 |
| 6,90 | 0,0653 |

**Tab. 14.**

$C_2H_5OH$ 2,0$_2$ %

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 51,69 | 0,1859 |
| 45,92 | 0,1904 |
| 43,75 | 0,1909 |
| 34,70 | 0,1825 |
| 26,49 | 0,1631 |
| 17,67 | 0,1253 |
| 8,77 | 0,0720 |

**Tab. 15.**

$C_2H_5OH$ 4,0$_3$ %

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 43,44 | 0,1750 |
| 42,41 | 0,1750 |
| 35,79 | 0,1700 |
| 28,96 | 0,1560 |
| 21,22 | 0,1320 |
| 14,48 | 0,0995 |
| 7,20 | 0,0572 |

**Tab. 16.**

$C_2H_5OH$ 6,0$_2$ %

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 35,99 | 0,1557 |
| 30,27 | 0,1462 |
| 24,22 | 0,1306 |
| 18,23 | 0,1085 |
| 12,22 | 0,0798 |
| 6,14 | 0,0455 |

**Tab. 17.**

$C_2H_5OH$ 8,0$_3$ %

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 32,47 | 0,1379 |
| 27,07 | 0,1271 |
| 21,87 | 0,1134 |
| 16,29 | 0,0921 |
| 10,60 | 0,0664 |
| 5,43 | 0,0378 |

**Tab. 18.**

$C_2H_5OH$ 9,9$_7$ %

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 29,33 | 0,1221 |
| 24,62 | 0,1112 |
| 19,83 | 0,0970 |
| 14,90 | 0,0787 |
| 9,85 | 0,0572 |
| 5,12 | 0,0324 |

**Tab. 19.**
$C_2H_5OH$ 15,1$_8$ %

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 24,07 | 0,0899 |
| 18,30 | 0,0752 |
| 11,92 | 0,0531 |
| 6,32 | 0,0318 |

**Tab. 20.**
$C_2H_5OH$ 20,1$_5$ %

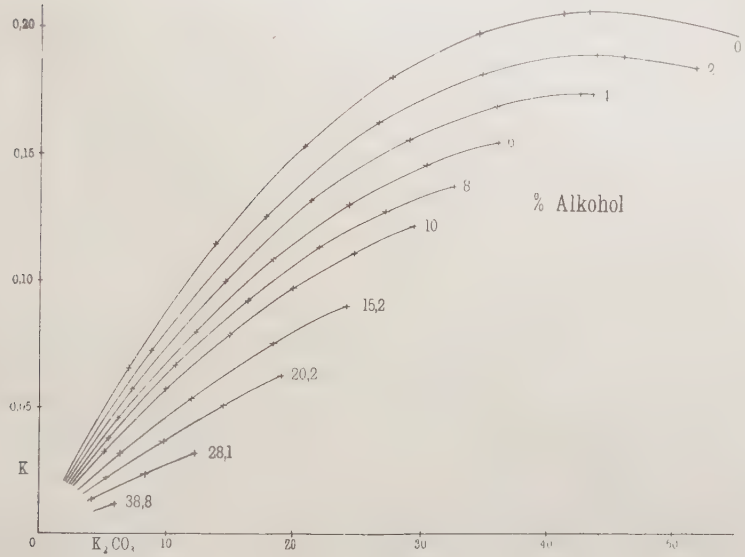
| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 18,99 | 0,0626 |
| 14,34 | 0,0509 |
| 9,75 | 0,0366 |
| 5,23 | 0,0221 |

**Tab. 21.**
$C_2H_5OH$ 28,1 %

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 12,21 | 0,0318 |
| 8,27 | 0,0235 |
| 4,14 | 0,0137 |

**Tab. 22.**
$C_2H_5OH$ 38,8 %

| S | $\varkappa$ |
|---|---|
| 5,96 | 0,0117 |
| 2,97 | 0,0069 |




Figur 11.

Als die Lösungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Mangansulfatlösungen in Gemischen von Wasser und Alkohol nach der früheren Methode hergestellt wurden, indem trockenes Mangansulfat in einem Gemisch von Alkohol und Wasser von bestimmten Prozentgehalt gelöst wurde, löste sich nur ein Teil des Mangansulfats, der andere Teil blieb ungelöst. Es trat auch keine Schichtenbildung ein, wie bei Kaliumkarbonat. Man erhält dagegen Sichtenbildung, wenn man einer Lösung des Salzes in Wasser Alkohol zugibt.

Die Lösungen wurden daher so hergestellt, daß ein Glaskolben mit Stöpsel leer gewogen wurde. Dann wurde eine geeignet erscheinende Menge Alkohol (99,3%) zugegeben und das

Ganze wieder gewogen. Hieraus konnte die Menge einer Lösung von Mangansulfat in Wasser berechnet werden, die zugegeben werden mußte, damit in 100 g der Gesamtlösung eine bestimmte Anzahl Gramm reinen Alkohols enthalten waren. Diese Menge wurde dann zugegeben und zwar zuletzt tropfenweise. Da ein Tropfen ca. 0,05 g wiegt, und immer über 50 g Lösung zugegeben werden mußte, so konnten die Lösungen mit hinreichend großer Genauigkeit hergestellt werden. Es ist auch sehr wesentlich, daß nicht der Alkohol zugegeben wurde, sondern eine Lösung des Salzes in Wasser, da dadurch Verluste des Alkohols durch Verdunsten so gut wie gar nicht eintraten, denn der Alkohol befand sich in verschlossenen Glaskölbchen, und wurde gleich durch eine größere Menge der Lösung verdünnt. Den Kolben konnte man dann länger offen lassen, um die berechnete Menge der Lösung genau einzubringen, weil ja der verdünnte Alkohol nur sehr wenig verdunstet.

Die Werte, die ich bei Mangansulfat erhielt, finden sich in den nun folgenden Tabellen. Hier bezieht sich der Alkoholgehalt auf die ganze Lösung, und nicht wie bei Kaliumkarbonat nur auf das Lösungsmittel. Der Salzgehalt ist hier durch die Salzmenge ausgedrückt, die sich in 100 g der Lösung befinden. Den Tabellen entsprechen die Kurven in Fig. 12. An dieser Stelle möchte ich noch erwähnen, daß schon geringe Verunreinigungen des Mangansulfats sehr starke Veränderungen in der Leitfähigkeit hervorrufen.

**Tab. 23.**
0 % $C_2H_5OH$ (Wasser)

| $MnSO_4$ | $\varkappa \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 38,89 | 1,888 |
| 30,78 | 3,345 |
| 30,22 | 3,429 |
| 26,60 | 3,834 |
| 22,37 | 4,085 |
| 19,99 | 4,083 |
| 17,35 | 3,961 |
| 12,10 | 3,381 |
| 7,47 | 2,478 |
| 6,51 | 2,265 |
| 3,78 | 1,508 |

**Tab. 24.**
2 % $C_2H_5OH$

| $MnSO_4$ | $\varkappa \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 35,38 | 2,061 |
| 35,11 | 2,085 |
| 33,44 | 2,323 |
| 32,28 | 2,518 |
| 26,97 | 3,213 |
| 21,71 | 3,461 |
| 17,15 | 3,391 |
| 12,17 | 2,940 |
| 9,39 | 2,549 |
| 6,88 | 2,065 |
| 3,33 | 1,218 |

**Tab. 25.**
4 % $C_2H_5OH$

| $MnSO_4$ | $\varkappa \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 33,50 | 1,860 |
| 32,18 | 2,034 |
| 28,33 | 2,498 |
| 24,49 | 2,812 |
| 20,64 | 2,948 |
| 16,00 | 2,863 |
| 9,98 | 2,315 |
| 9,26 | 2,213 |
| 5,78 | 1,619 |
| 2,78 | 0,942 |

**Tab. 26.**
6 % $C_2H_5OH$

| $MnSO_4$ | $\varkappa \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 31,96 | 1,693 |
| 27,71 | 2,096 |
| 27,14 | 2,150 |
| 20,34 | 2,498 |
| 16,76 | 2,470 |
| 13,53 | 2,307 |
| 9,00 | 1,900 |
| 5,09 | 1,297 |

**Tab. 27.**
8 % $C_2H_5OH$

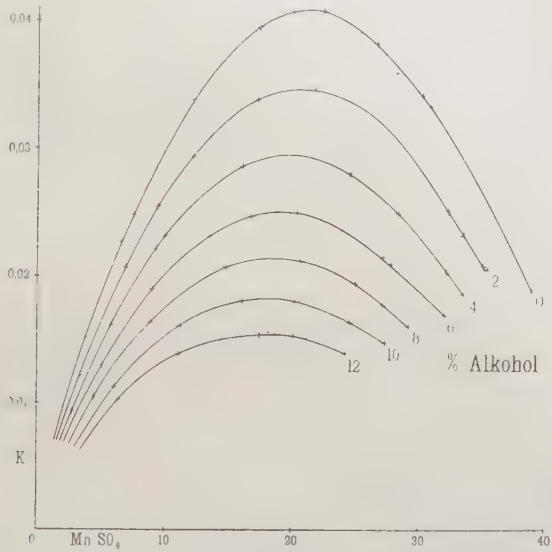
| $MnSO_4$ | $\varkappa \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 29,15 | 1,607 |
| 27,10 | 1,772 |
| 24,99 | 1,936 |
| 20,65 | 2,118 |
| 14,74 | 2,068 |
| 8,84 | 1,628 |
| 4,45 | 1,047 |

**Tab. 28.**
10 % $C_2H_5OH$

| $MnSO_4$ | $\varkappa \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 27,30 | 1,470 |
| 24,48 | 1,637 |
| 20,21 | 1,800 |
| 16,02 | 1,802 |
| 11,16 | 1,605 |
| 5,97 | 1,122 |

**Tab. 29.**
12 % $C_2H_5OH$

| $MnSO_4$ | $\varkappa \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 24,18 | 1,387 |
| 20,08 | 1,523 |
| 17,38 | 1,538 |
| 11,03 | 1,382 |
| 6,40 | 1,027 |




Figur 12.

Aus Fig. 11 und 12 ergibt sich, daß der Charakter der Leitfähigkeitskurven für Lösungen von Salzen in Alkohol-Wassergemischen derselbe ist, wie für Lösungen der Salze in reinem Wasser. Das Maximum der Leitfähigkeit wird jedoch bei Lösungen von Kaliumkarbonat nicht mehr erreicht, deren Lösungsmittel mehr als ca. 4 % Alkohol enthält, da sich die Lösung schon vorher in zwei Schichten trennt. Bei den Leitfähigkeitskurven für Mangansulfat ist folgende Erscheinung auffallend: Die Leitfähigkeitskurve für Lösungen von Mangansulfat in reinem Wasser verläuft für hohe Salzgehalte beinahe geradlinig. Verlängern wir sie geradlinig bis zur S-Achse, so schneidet sie

dieselbe im Punkt S = 49. In diesen Punkt münden auch fast alle geradlinigen Verlängerungen der Kurven mit 2 bis 12 g Alkohol in 100 g Lösung.

Ferner ist bei gleichem Salzgehalt die Abnahme der Leitfähigkeit bei geringem Alkoholgehalt des Lösungsmittels größer, als bei hohem Alkoholgehalt. Daher wurde es nicht für nötig gehalten, die Leitfähigkeit auch bei höher prozentigen Alkoholen genauer zu untersuchen. Kamen Lösungen mit höher prozentigem Alkoholgehalte vor, so wurden dieselben durch Zugabe einer Lösung von Kaliumkarbonat resp. Mangansulfat in Wasser auf den für mich gut meßbaren Bereich von 0 bis 10% Alkohol zurückgeführt. Übrigens mußte diese Verdünnung, wie schon im I. Teil der Arbeit erwähnt wurde, mit jeder zu untersuchenden Schicht vorgenommen werden, weil die Schichtenbildung bei Kaliumkarbonat und Mangansulfat sehr wenig von der Temperatur abhängig ist, und daher die Lösung zu nahe dem Ende der Leitfähigkeitskurven gelegen wäre, und deshalb die Bestimmung des Alkoholgehaltes des Lösungsmittels zu ungenau geworden wäre.

Um überhaupt den Alkoholgehalt des Lösungsmittels einer beliebigen Lösung von Kaliumkarbonat zu finden, bestimmt man die Menge Salz, die sich in 100 ccm der Lösung befindet, durch Titration, und die Leitfähigkeit der Lösung bei 15°. Hierauf bestimmt man mit Hilfe der Leitfähigkeitskurven für den betreffenden Salzgehalt die Kurve, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Alkoholgehalt gibt, und hat dann für die betreffende Leitfähigkeit den Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol. Entsprechend hat man bei Lösungen von Mangansulfat die Menge Salz durch Abdampfen zu bestimmen, die sich in 100 g Lösung befindet.

## Resultate.

1. Aus meinen Versuchen geht hervor, daß für Kaliumkarbonat, Mangansulfat und Ammoniumsulfat eine Reihe gesättigter Lösungen besteht, von denen je zwei miteinander im Gleichgewicht stehen können. Bezieht man den Salzgehalt und den Alkoholgehalt dieser Lösungen auf 100 g Wasser, und wählt den Alkoholgehalt als X-Achse und den Salzgehalt als Y-Achse eines rechtwinkeligen Koordinatensystems, so erhält man,

wenn man die verschiedenen gesättigten Lösungen aufträgt (bei derselben Temperatur), eine Kurve, die im ersten Quadranten verläuft, nach unten konvex ist, und sich den beiden Achsen nähert, um schließlich, wie sich aus den theoretischen Arbeiten Schreinemakers und den experimentellen von B. R. de Bruyn ergibt, in die Kurve überzugehen, die das Gleichgewicht zwischen gesättigten Lösungen und dem Salz oder festen Hydraten darstellt.

Hat man nun eine Lösung, die zwischen der X- und Y-Achse und dieser Kurve liegt, so ist dieselbe ungesättigt. Kommt aber die Lösung innerhalb der Kurve zu liegen, so zerfällt dieselbe in zwei ganz bestimmte Schichten. Die Schichten sind dadurch bestimmt, daß dieselben im Gleichgewicht stehen müssen, und die Verbindungslinie der beiden Punkte, durch die sie in unserm Koordinatensystem dargestellt werden, durch den Punkt gehen muß, der der Zusammensetzung der Gesamtlösung entspricht.

2. Aus den Versuchen hat sich ergeben, daß die Temperatur bei Kaliumkarbonat, Mangansulfat und Ammoniumsulfat sehr wenig Einfluß sowohl auf den Eintritt der Schichtenbildung, als auch auf die Zusammensetzung der beiden Schichten ausübt.

3. Die kritische Lösung, d. h. die Lösung, bei der die beiden Schichten einander gleich werden, die uns also durch den Punkt dargestellt wird, wo die beiden Kurventeile für die obere und untere Schicht zusammentreffen, hat bei Kaliumkarbonat für die verschiedenen untersuchten Temperaturen die gleiche Zusammensetzung.

4. Die Änderung der Schichtungskurven mit der Temperatur erfolgt bei Kaliumkarbonat derart, daß für die oberen Schichten die Schichtungskurve für eine höhere Temperatur höher liegt wie für eine niedrigere Temperatur. Für die unteren Schichten mit sehr großem Salzgehalt ist dasselbe der Fall. Bei mittlerem Salzgehalt schneiden sich die Kurven und gehen dann alle durch den kritischen Punkt.

5. Sehr verschieden verhalten sich Kaliumkarbonat und Mangansulfat beim Lösen in Alkohol-Wassergemischen. Während das erstere sich auch dann noch löst, wenn bereits Schichtenbildung eingetreten ist, erhält man beim Lösen von Mangansulfat niemals Schichtenbildung, indem das Salz ungelöst bleibt.

6. Der Bodländersche Ausdruck sowie der von W. Herz und M. Knoch zeigen sich für mittleren Alkoholgehalt ziemlich gut konstant.

7. Die Leitfähigkeitsbestimmungen haben ergeben, daß das Maximum der Leitfähigkeit, das bei Lösungen von Kaliumkarbonat in reinem Wasser auftritt, nur noch bis ca. 4% Alkoholgehalt des Lösungsmittels vorhanden ist. Das Maximum der Leitfähigkeit verschiebt sich bei Lösungen von Kaliumkarbonat und Mangansulfat mit steigendem Alkoholgehalt zu Lösungen mit sinkendem Salzgehalt. Die Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt bei gleichem Salzgehalt sehr rasch ab.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Sommersemester 1905 im physikalischen Institut der Universität Erlangen begonnen, und im Wintersemester 1906/07 zu Ende geführt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann für die Anregung und mannigfache Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen; in gleicher Weise danke ich vielmals Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt und Herrn Prof. Dr. R. Reiger für ihr Interesse und ihre freundliche Unterstützung.

# Lebenslauf.

Ich, Ernst Cuno, wurde geboren am 16. Februar 1883 zu Königshofen i. Grbf. als Sohn des jetzt quieszierten kgl. Gerichtsvollziehers Johann Cuno und seiner nunmehr verstorbenen Ehefrau Sophie geb. Händel. Ich bin evangelisch und bayerischer Staatsangehöriger. Nach dem Absolutorium der Kreisrealschule in Bayreuth, die ich vom Jahre 1894 bis 1900 besuchte, ging ich an die bautechnische Abteilung der Industrieschule in Nürnberg über. Ich verließ diese 1902 mit dem Zeugnis der Reife, um mich vom W.-S. 1902/03 ab dem Studium der Mathematik und Physik zu widmen. Bis zum W.-S. 1904/05 einschließlich war ich an der technischen Hochschule zu Müncheu immatrikuliert, von da ab an der Universität zu Erlangen. Im Oktober 1904 bestand ich zu München den I. Abschnitt der Lehramtsprüfung für den Unterricht in Mathematik und Physik, im Oktober 1906 den II. Abschnitt derselben Prüfung. Seit Mai 1907 bin ich als Assistent am physikalischen Institut der Universität zu Erlangen tätig.